



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 272 141 A1

4(51) G 03 C 1/68
G 03 F 7/26

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 03 C / 307 860 6

(22) 05.10.87

(44) 27.09.89

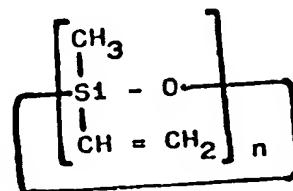
(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

(72) Müller, Siegfried, Dr. rer. nat.; Wäsche, Manfred, Dr. rer. nat.; Beyer, Wolfram, Dipl.-Phys., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von siliciumhaltigen Negativresistbildern

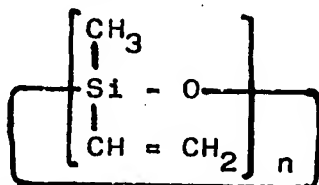
(55) siliciumhaltige Negativresistbilder, lösungsmittelentwickelbarer siliciumhaltiger Negativresist, Methylvinylcyclsiloxane, halogensubstituierte Polyacrylate, ketonisches Lösungsmittel, Erzeugung von Mikrostrukturen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von siliciumhaltigen Negativresistbildern, die zur Erzeugung von Mikrostrukturen in Halbleitermaterialien bei der Herstellung von hochintegrierten monolithischen Schaltkreisen für die Mikroelektronik anwendbar sind. Das Ziel besteht darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das mittels eines einfach herstellbaren lösungsmittelentwickelbaren Negativresists, der sowohl für Einschicht- als auch für Mehrlagenmaskierungen geeignet ist und ein hohes Auflösungsvermögen im Submikrometerbereich aufweist, zu siliciumhaltigen Negativresistbildern führt. Dies wird erfindungsgemäß erreicht, indem als Negativresist eine Lösung mit einem Gesamtmasseanteil von 3 bis 25% eines Gemisches aus Methylvinylcyclsiloxanen der allgemeinen Formel mit $n = 4$ bis 6 und halogensubstituierten Polyacrylaten eines Molmassebereiches $\bar{M}_w = 10^5$ bis 10^6 und $\bar{M}_n = 2 \cdot 10^4$ bis $2 \cdot 10^5$ im Masseverhältnis 5:95 bis 50:50 in einem für Elektronenstrahlresiste gebräuchlichen Lösungsmittel in homogener Schicht auf ein Substrat aufgebracht, bildmäßig bestrahlt, mindestens 5 Minuten bei 70 bis 190 °C getempert und das latente Negativresistbild in einem ketonischen Lösungsmittel entwickelt wird. Formel



Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von siliciumhaltigen Negativresistbildern mittels eines lösungsmittelentwickelbaren siliciumhaltigen Negativresists, gekennzeichnet dadurch, daß als Negativresist eine Lösung mit einem Gesamtmasseanteil von 3 bis 25 % eines Gemisches aus Methylvinylcyclosiloxanen der allgemeinen Formel



- mit $n = 4$ bis 6 und halogensubstituierten Polyacrylaten oder -methacrylaten eines Molmassebereiches $\bar{M}_w = 10^5$ bis 10^6 und $\bar{M}_n = 2 \cdot 10^4$ bis $2 \cdot 10^5$ im Masseverhältnis 5 : 95 bis 50 : 50 in einem für Elektronenstrahlresiste gebräuchlichen Lösungsmittel, vorzugsweise Chlorbenzen, in homogener Schicht auf ein Substrat aufgebracht, die erzeugte Resisteschicht mittels energiereicher Strahlung bildmäßig bestrahlt und anschließend mindestens 5 Minuten bei einer Temperatur von 70 bis 190 °C, vorzugsweise unterhalb der Glastemperatur, getempert und danach das eingestrahlte latente Negativresistbild in einem ketonischen Lösungsmittel entwickelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Methylvinylcyclosiloxan bevorzugt Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan eingesetzt wird.
 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß als halogensubstituierte Polyacrylate oder -methacrylate Homopolymerisate aus polymerisierten Einheiten des 1-Chlor-, 2-Chlor-, 2,2,2-Trichlor- oder 1,2,2,2-Tetrachlorethylacrylates beziehungsweise -methacrylates eingesetzt werden.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß als halogensubstituierte Polymethacrylate vorzugsweise Homopolymerisate aus polymerisierten Einheiten des 1,2,2,2-Tetrachlorethylmethacrylates eingesetzt werden.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß als halogensubstituierte Polyacrylate oder -methacrylate Copolymerisate aus 25 bis 100 Masse-% 1-Chlor-, 2-Chlor-, 2,2...-Trichlor- oder 1,2,2,2-Tetrachlorethylmethacrylat und bis zu 75 Masse-% der Monomeren Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Methyl-~~1~~-chloracrylat, Methyl-~~1~~-bromacrylat oder Vinylidenchlorid eingesetzt werden.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von siliciumhaltigen Negativresistbildern

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von siliciumhaltigen Negativresistbildern, die zur Erzeugung von Mikrostrukturen in Halbleitermaterialien bei der Herstellung von hochintegrierten monolithischen Schaltkreisen für die Mikroelektronik anwendbar ist.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Erzeugung von Negativresistbildern erfolgt im allgemeinen, indem Negativresiste in einer oder mehreren Schichten auf ein Substrat aufgebracht, das im Resist enthaltene Lösungsmittel abgedampft und durch bildmäßiges Bestrahlen mit energiereicher Strahlung ein latentes Resistbild erzeugt wird, das anschließend mit Hilfe von Entwicklern - in der Regel Gemische organischer Lösungsmittel - entwickelt wird.

Die bekannten lösungsmittelentwickelbaren Negativresiste bestehen in der Regel aus einem strahlenchemisch reaktiven Polymer und Lösungsmitteln. Durch die Einwirkung der energiereichen Strahlung tritt in den bestrahlten Bereichen der Resistschicht eine teilweise Vernetzung ein, so daß bei der nachfolgenden Behandlung mit einem Entwickler die unbestrahlten Bereiche schneller herausgelöst werden als die bestrahlten und somit ein Negativbild entsteht.

Die zunehmende Miniaturisierung integrierter Schaltkreise bewirkt, daß die lateralen Abmessungen der zu erzeugenden Strukturen bei relativ unveränderter Resistschichtdicke und steigender Topografie des Substrates schrumpfen.

Demzufolge wurden die Grenzen des Auflösungsvermögens von Einschichtsystemen erreicht. Mit der Einführung von Mehrschichtsystemen läßt sich das Auflösungsvermögen weiter erhöhen (B. J. Lin, Solid State Technol. (1983) 5, S. 105 - 112). Als technologisch vorteilhaft werden Zweischichtresistsysteme angesehen, deren oberste strahlungsempfindliche Schicht gebundenes Silicium enthält (M. Hatzakis et al., Proc. Microelectronics Engineering (Lausanne), S. 386, 1981).

Bisher gelang es noch nicht überzeugend, Resiste mit den dafür notwendigen Eigenschaften und mit einem vertretbaren Syntheseaufwand herzustellen.

In der US-PS 4 564 576 werden Negativresiste aus Triallylsilanen sowie Allylstyren hergestellt. Nachteilig bei dieser Art von Resisten ist deren Synthese, da man bei der radikalisch initiierten Polymerisation der mehrfunktionellen ungesättigten Monomeren eine Vernetzung vermeiden muß und darüber hinaus die Produktaufarbeitung eine relativ aufwendige Fraktionierung erfordert, um eine ausreichend enge Molekulargewichtsverteilung zu erhalten.

Polymethylsiloxane haben grundsätzlich Glastemperaturen unterhalb der Raumtemperatur, und Vinylsubstitutionen mit nur 0,1 %, wie sie in der JP-PS 60-143 334 beschrieben werden, verändern die Glastemperatur nur unwesentlich. Derartig weiche Polymere ergeben z. B. nach der Entwicklung infolge der Quellung verrundete Strukturen, was die Abbildtreue erheblich schmälert.

Die in JP-PS 60 - 254 035 beschriebenen Negativresiste stellen von der chemischen Struktur her leiterförmige Polysiloxane dar. Ihre Elektronenstrahlempfindlichkeiten werden bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV mit $1 \cdot 10^{-5} \text{ C/cm}^2$ angegeben, was relativ unempfindlich ist.

In US-PS 4 507 384 werden überwiegend modifizierte phenylsubstituierte Polysiloxane eingesetzt. Die Modifizierung stellt im wesentlichen eine Chlormethylierung dar und

schließt die Verwendung des kanzerogenen Chlordimethylethers ein. Bei vertretbaren Molekulargewichten, \bar{M}_w von 10^4 - 10^5 , werden nur Empfindlichkeiten von 10^{-6} - 10^{-5} C/cm² (Beschleunigungsspannung: 20 kV) erhalten.

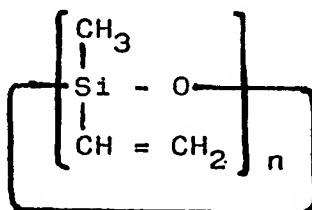
Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von siliciumhaltigen Negativresistbildern mittels eines lösungsmittelentwickelbaren siliciumhaltigen Negativresists zur Verfügung zu stellen, dessen Herstellung unkompliziert, der sowohl für Einsicht- als auch für Mehrlagenmaskierungen geeignet ist und ein hohes Auflösungsvermögen im Submikrometerbereich aufweist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, einen lösungsmittelentwickelbaren siliciumhaltigen Negativresist zu entwickeln, der die gestellten Anforderungen erfüllt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als Negativresist eine Lösung mit einem Gesamtmasseanteil von 3 bis 25 % eines Gemisches aus Methylvinylcyclosiloxanen der allgemeinen Formel



mit $n = 4$ bis 6 und halogensubstituierten Polyacrylaten oder -methacrylaten eines Molmassebereiches $\bar{M}_w = 10^5$ bis 10^6 und $\bar{M}_n = 2 \cdot 10^4$ bis $2 \cdot 10^5$ im Masseverhältnis 5 : 95 bis 50 : 50 in einem für Elektronenstrahlresiste gebräuchlichen Lösungsmittel, vorzugsweise Chlorbenzen, in homogener Schicht auf ein Substrat aufgebracht, die erzeugte Resistschicht mittels energiereicher Strahlung

bildmäßig bestrahlt und anschließend mindestens 5 Minuten bei einer Temperatur von 70 bis 190 °C, vorzugsweise unterhalb der Glasstemperatur, getempert und danach das eingestrahlte latente Negativresistbild in einem ketonischen Lösungsmittel entwickelt wird.

Der erfindungsgemäß eingesetzte lösungsmittelentwickelbare siliciumhaltige Negativresist enthält bis zu 16,3 Masse-% Silicium, ist sehr gut filmbildend und reagiert strahlenchemisch sehr empfindlich. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäß eingesetzten Komponenten des Negativentwicklers miteinander gut verträglich und in diesem Masseverhältnissbereich ohne Phasentrennung mischbar sind. Aufgrund dessen läßt sich der erfindungsgemäße siliciumhaltige Negativresist problemlos durch Variation des Masseverhältnisses von Methylvinylcyclsiloxan und Polyacrylat im angegebenen Bereich den jeweiligen lithografischen Anforderungen anpassen.

Weiterhin hat sich gezeigt, daß eine Temperung nach der Bestrahlung in vorteilhafter Weise die Qualität des Negativresistbildes verbessert, da sie ein lösungsmittelbedingtes Anquellen mindert. Es wird vorzugsweise unterhalb der Glasstemperatur des Negativresists getempert.

Die erfindungsgemäß als Ausgangsstoffe eingesetzten Methylvinylcyclsiloxane sind sowohl einzeln als auch in Form von Gemischen einsetzbar. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan.

Geeignete halogensubstituierte Polyacrylate bzw. -methacrylate sind die Homo- und Copolymerisate aus polymerisierten Einheiten des 1-Chlor-, 2-Chlor-, 2,2,2-Trichlor- oder 1,2,2,2-Tetrachlorethylacrylates bzw. -methacrylates. Weiterhin eignen sich auch Copolymerisate aus 1-Chlor-, 2-Chlor-, 2,2,2-Trichlor- oder 1,2,2,2-Tetrachlorethylmethacrylat und bis zu 75 Masse-% der Monomeren Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Methyl-~~α~~-chloracrylat, Methyl-~~α~~-bromacrylat oder Vinylidenchlorid.

Der erfindungsgemäße lösungsmittelentwickelbare siliciumhaltige Negativresist ist nach den bekannten Technologien zu Resiststrukturen verarbeitbar. Dazu werden zum Beispiel durch Schleuderbeschichtung homogene Resistschichten direkt auf Si/SiO₂-Substraten oder im Falle von Mehrlagenmaskierungen auf anderen geeigneten Unterschichten erzeugt.

Es schließt sich die Bestrahlung z. B. mit Elektronen-, Röntgen-, Ionen- oder Tief-UV-Strahlen nach einem vorgegebenen Muster an. Das eingestrahlte Negativresistbild wird anschließend an eine Temperung im Bereich von 70 - 190 °C, vorzugsweise unterhalb der Glasktemperatur, durch Behandlung mit einem ketonischen Lösungsmittel entwickelt. Geeignete Entwickler sind Aceton, Methyl-ethylketon und deren Gemische mit Isopropylalkohol in üblichen Anteilen.

Der erfindungsgemäße lösungsmittelentwickelbare siliciumhaltige Negativresist erreicht eine hohe Auflösung im Submikrometerbereich und zeichnet sich durch eine hervorragende Abbildtreue der eingestrahlten Strukturmuster aus.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

8 g Polytetrachlorethylmethacrylat und 2 g Tetramethyl-tetravinylcyclotetrasiloxan werden gemeinsam in 32 g Chlorbenzen gelöst.

Der so erhaltene siliciumhaltige Negativresist wird auf SiO₂/Si-Substrate mit 3000 U/min in Schichtdicken von 1,7 µm aufgeschleudert. Nach dem Entfernen anhaftender Lösungsmittelreste innerhalb von 30 min bei 70 °C wird die Resistschicht mit Elektronen unter einer Beschleunigungsspannung von 20 kV und einer Dosis von $8 \cdot 10^{-7}$ C/cm² bestrahlt und anschließend 30 min bei 120 °C getempert. Die Entwicklung des eingestrahlten Resistmusters erfolgt mit einem Gemisch aus 1 Teil Methyl-ethylketon und 0,75 Teilen Isopropanol. Die Resistschichtdicke des erzeugten Negativresistbildes beträgt 1,7 µm.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wird eine Resistschicht hergestellt mit Elektronen der Dosis $5 \cdot 10^{-7} \text{ C/cm}^2$ bestrahlt, getempert und entwickelt. Die Resistschichtdicke des erzeugten Negativresistbildes beträgt $1,62 \text{ } \mu\text{m}$.

Beispiel 3

6,5 g Polytetrachlorethylmethacrylat ($\bar{M}_w = 9 \cdot 10^5$, $\bar{M}_n = 1 \cdot 10^5$) und 3,5 g Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan werden in 120 g Chlorbenzen gelöst. Die Lösung gibt beim Aufschleudern (3000 U/min) auf $1,5 \text{ } \mu\text{m}$ dicken Schichten aus dem Fotolack AZ 1350 (30 min bei 250°C getempert) Schichtdicken von $0,43 \text{ } \mu\text{m}$. Nach einer Temperung von 30 min bei 50°C (Masseverhältnis Polytetrachlorethylmethacrylat zu Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan beträgt 65 : 35) wird mit Elektronen der Dosis $3,2 \cdot 10^{-7} \text{ C/cm}^2$ bestrahlt, anschließend 30 min bei 120°C getempert. Das nach der Entwicklung gemäß Beispiel 1 erhaltene Negativresistbild wird mit Sauerstoff unter den Bedingungen des reaktiven Ionenätzens (13,56 Hz, $0,14 \text{ W/cm}^2$, Sauerstoffdruck: 10 Pa, Sauerstoffdurchflußrate $5 \text{ cm}^3/\text{min}$) in die darunterliegende AZ-Lackschicht hineingeätzt. Nach einer Ätzzeit von 11 Minuten betrug die Dicke der Gesamtschicht der bestrahlten Bereiche $1,78 \text{ } \mu\text{m}$.

Beispiel 4

Analog Beispiel 3 wird eine Resistschicht hergestellt und mit Elektronen der Dosis $8 \cdot 10^{-7} \text{ C/cm}^2$ bestrahlt. Nach der Temperung, Entwicklung und Übertragung des Negativresistbildes wie in Beispiel 3 beläuft sich die Dicke der Gesamtschicht der bestrahlten Bereiche auf $1,8 \text{ } \mu\text{m}$.

Beispiel 5

Analog Beispiel 3 wird ein Resistfilm hergestellt und mit Heliumionen unter einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einer Dosis von $2 \cdot 10^{12} \text{ Ionen/cm}^2$ bestrahlt. Nach der Temperung, Entwicklung und Übertragung des Negativresistbildes wie in Beispiel 3 wird eine Dicke der Gesamtschicht von $1,76 \text{ } \mu\text{m}$ erhalten.

THIS PAGE BLANK (USPTO)